

基于GC-IMS比较不同干燥方式对太子参挥发性成分的影响

王雨晨^{1,2}, 张敏敏², 马文雅², 赵恒强², 刘军², 崔莉^{2*}, 王晓^{2*}

(1. 山东中医药大学, 济南 250355;

2. 齐鲁工业大学(山东省科学院), 山东省分析测试中心, 济南 250014)

[摘要] 目的:比较不同干燥方式对太子参挥发性成分的影响。方法:采用常温晾干、晒干、热风干燥(40、60、80℃)和真空冷冻干燥的方式处理太子参,通过气相色谱-离子迁移谱法(GC-IMS)分析挥发性成分的变化,样品在500 r·min⁻¹转速下80℃孵化15 min,进样针温度85℃,进样量200 μL,载气程序为20 min内从2 mL线性上升到150 mL,IMS迁移管温度60℃,SE-54毛细管色谱柱(0.32 mm×30 m, 0.25 μm),柱温60℃,时间35 min。构建挥发性成分的差异谱图并进行主成分分析(PCA)。结果:在干燥后的太子参中鉴别出了37种挥发性成分,化合物的种类数量从多到少依次为酮类、醛类、醇类。不同干燥方式的太子参中挥发性成分存在一定差异,晒干、晾干和40℃热风干燥后挥发性成分相近,真空冷冻干燥与80℃热风干燥处理对太子参挥发性成分有较大的影响,且真空冷冻干燥样品中化合物种类最少。结论:建立了一种太子参挥发性成分的GC-IMS检测分析方法,具有高效无损、样品处理简单的特点,可实现不同干燥方式太子参样品的区分。40℃热风干燥可以有效保留太子参样品中的挥发性成分,实现与晒干和晾干样品相似的风味。

[关键词] 气相色谱-离子迁移谱法(GC-IMS); 太子参; 干燥方式; 真空冷冻干燥; 挥发性成分; 指纹图谱; 主成分分析(PCA)

[中图分类号] R22;R28;O657.7;R931 [文献标识码] A [文章编号] 1005-9903(2022)20-0100-08

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.20220248

[网络出版地址] <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20220111.1537.005.html>

[网络出版日期] 2022-01-11 16:37

Effect of Different Drying Methods on Volatile Components in Pseudostellariae Radix Based on GC-IMS

WANG Yuchen^{1,2}, ZHANG Minmin², MA Wenya², ZHAO Hengqiang², LIU Jun², CUI Li^{2*}, WANG Xiao^{2*}

(1. Shandong University of Traditional Chinese Medicine, Jinan 250355, China;

2. Qilu University of Technology (Shandong Academy of Sciences),

Shandong Analysis and Test Center, Jinan 250014, China)

[Abstract] **Objective:** To compare the effects of different drying methods on volatile components of Pseudostellariae Radix. **Method:** The samples were dried by different methods, including air drying, sun drying, hot air drying (40, 60, 80 °C) and vacuum freeze drying. Gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS) was used to compare the changes of volatile components in the samples after different treatments. The samples were incubated at 80 °C and 500 r·min⁻¹ for 15 min, the injection temperature was 85 °C, the injection volume was 200 μL, the flow rate of carrier gas was from 2 mL to 150 mL during 20 min, and the temperature of IMS detector was 60 °C. SE-54 capillary column (0.32 mm×30 m, 0.25 μm) was used,

[收稿日期] 2021-10-18

[基金项目] 中央本级重大增减支项目(2060302);齐鲁工业大学(山东省科学院)科教产融合创新试点工程国际合作项目(2020KJC-GH08)

[第一作者] 王雨晨,在读硕士,从事中药资源研究,E-mail:xcwyc@163.com

[通信作者] * 崔莉,博士,副研究员,从事药食两用资源开发研究,Tel:0531-82605319,E-mail:cui0617@163.com;

* 王晓,博士,研究员,从事中药资源研究,Tel:0531-82605344,E-mail:wxjn1998@126.com

the column temperature was 60 °C , and the analysis time was 35 min. The differential spectra of volatile components were constructed and analyzed by principal component analysis (PCA). **Result:** A total of 37 volatile components were identified from dried *Pseudostellariae Radix*. The number of compounds in descending order was ketones, aldehydes and alcohols. There were some differences in the volatile components in samples dried by different methods. And the volatile components in samples with sun drying, air drying and hot air drying at 40 °C were similar, compared with other drying methods, vacuum freeze drying and hot air drying at 80 °C had great effects on the volatile components of *Pseudostellariae Radix*, and the compounds in the samples with vacuum freeze drying were the least. **Conclusion:** In this study, GC-IMS for the detection and analysis of volatile components in *Pseudostellariae Radix* is established, which has the characteristics of high efficiency, nondestructive inspection and simple sample processing. This method can be used for the distinction of *Pseudostellariae Radix* dried by different methods. And hot air drying at 40 °C can effectively retain the volatile components of *Pseudostellariae Radix*, and achieve similar flavor to samples with sun drying and air drying.

[Keywords] gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS); *Pseudostellariae Radix*; drying method; vacuum freeze drying; volatile components; fingerprint; principal component analysis (PCA)

太子参为常用中药,具有益气健脾、生津润肺之功效,常用于脾虚体倦、食欲不振、病后虚弱、肺燥干咳等。其含有糖类、苷类、环肽类等化学成分^[1-3],其中包括丰富的挥发性成分^[4],2020年版《中华人民共和国药典》(以下简称《中国药典》)描述太子参“气微,味微甘”^[5],即太子参具有特异气味。在药材的传统质量评价体系中,气味是十分重要的评价指标^[6],同时,挥发性成分是辨别药材真伪和优劣的重要依据,说明太子参的挥发性成分也是鉴别其品质的重要特征之一^[7]。

据报道,不同产地、不同加工处理方式和不同储藏期的太子参气味各有差异,有消费者根据太子参药材的霉味或农药味等特殊气味来判定质量优劣^[7]。干燥是太子参产区初加工必不可少的环节,也是影响其化学成分及药效的重要因素,不同干燥方式对其外观品质及化学成分等都会产生不同的影响,选择适宜干燥方式实现高品质产品的高效生产是亟待解决的问题。太子参的传统干燥方式主要是晾干、晒干、烘房干燥等,其现代干燥方式包括真空冷冻干燥、热风干燥、红外干燥、微波干燥等,但尚未形成统一、科学的产地加工规范。已有较多报道研究了干燥方式对太子参水分、灰分、指标成分含量的影响^[8-9],但考察其对太子参挥发性成分影响的研究较少。

目前对太子参挥发性成分的测定主要利用气相色谱-质谱法(GC-MS)^[10-11]和电子鼻技术。近年来有报道采用电子鼻技术实现了不同产地及不同加工方式太子参的鉴别^[7],初步证实不同产地样品的挥发性成分存在一定差异、烫干品与晒干品的气

味差异较大,并通过GC-MS从不同来源太子参样品中鉴定出了吡咯、糠醛和1-甲基-3-丙基苯等70余种挥发性成分,但同时也发现不同提取分离方法会影响太子参挥发性成分检测结果^[12-13],因此,为了更好地开展太子参相关研究,亟需建立适宜的现代检测方法。

气相色谱-离子迁移谱法(GC-IMS)是一种新兴的气味分析技术,具有快速、灵敏度高、操作简单等优点,可在常压条件下检测分析,弥补了GC-MS等技术耗时长、样品前处理复杂等问题,非常适合挥发性有机气体成分的快速检测^[14-16]。目前该技术已被广泛运用于食品风味分析、农药残留检测、植物生理监测、环境污染物检测等领域^[17-19],近年来也成功应用于中药材的鉴别、采收期和贮藏期判断、加工炮制、质量控制等方面^[20-22],但尚无在太子参中相关应用的研究报道。因此,本研究拟应用GC-IMS技术对不同干燥方式后的太子参进行快速鉴别和分析,以期对太子参的生产及质量控制提供理论依据和技术支持。

1 材料

FlavourSpec®型气相离子迁移谱联用仪(德国G.A.S.公司),ME204/02型1/1万电子分析天平[梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司],FW100型高速万能粉碎机(天津市泰斯特仪器有限公司),GZX-9140MBE型数显鼓风干燥箱(上海博迅实业有限公司医疗设备厂),Epsilon 2-4型真空冷冻干燥机(德国Marin Christ公司)。

太子参购自贵州,于2021年6月下旬采挖,为一年生样品,经山东中医药大学李佳教授鉴定其为

石竹科植物孩儿参 *Pseudostellaria heterophylla* 的干燥块根,选择成熟度一致、大小和颜色均匀、无病虫害和机械损伤的样品作为实验材料,清洗表面泥沙沥干水分备用。

2 方法与结果

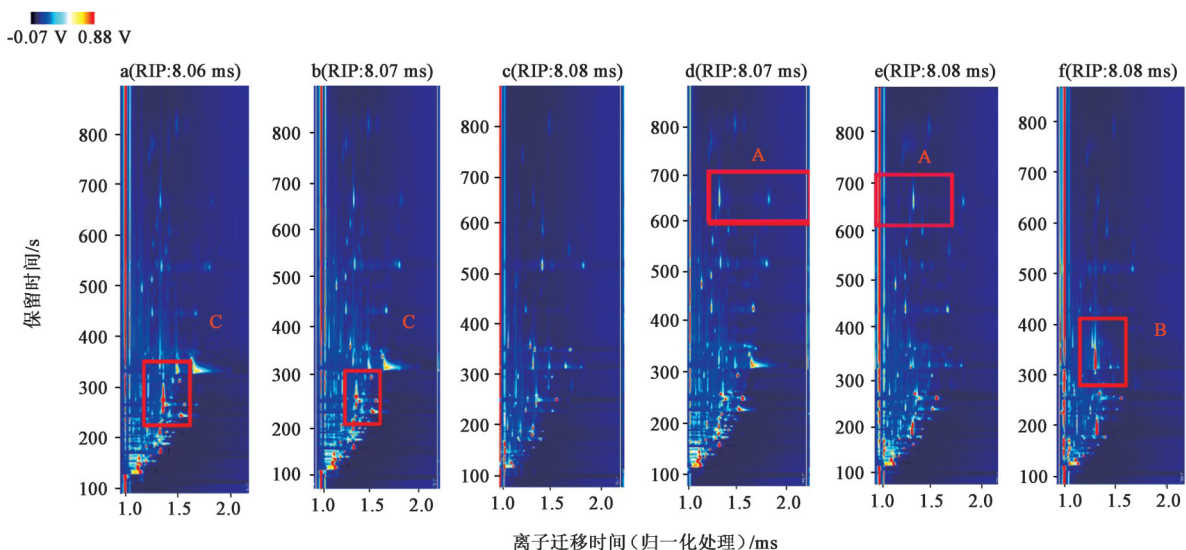
2.1 太子参的干燥处理 选择大小均匀的太子参,称定质量后随机分成6组,每组150 g,分别进行标记,均匀平铺于平盘中分别进行不同干燥处理,当前后2次测得的质量差 <0.1 g时,认为达到此干燥条件下的最终含水量,停止干燥。其中,晾干是置于室内阴凉处,在室温下自然晾干,用时288 h;晒干是置于室内向阳的窗户处,在室温条件下自然晒干,用时240 h;热风干燥在鼓风干燥箱中进行,温度分别设定了40、60、80 $^{\circ}\text{C}$,分别用时96、72、48 h;真空冷冻干燥时冷阱温度 -70.4 $^{\circ}\text{C}$ 、绝对压力20.4 Pa,用时288 h。

2.2 GC-IMS 分析 将干燥后的太子参进行粉碎,过40目筛,精密称取0.5 g,置于20 mL顶空瓶,进样量200 μL ,孵育温度设定80 $^{\circ}\text{C}$,于500 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 孵育15 min。进样针温度85 $^{\circ}\text{C}$,载气/漂移气为高纯氮气(纯度 $\geq 99.999\%$),初始载气流速2.0 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,漂移气流速150 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,IMS迁移管温度60 $^{\circ}\text{C}$,SE-54毛细管色谱柱(0.32 $\text{mm}\times 30$ m,0.25 μm),柱温60 $^{\circ}\text{C}$,分析时间35 min。

2.3 软件分析 采用仪器配套的GC \times IMS Library

Search软件进行挥发性成分的定性分析,比较不同挥发性风味成分的保留时间和离子迁移时间,并通过内置的美国国家标准与技术研究院(NIST)气相保留指数数据库和IMS数据库进行匹配。采用Laboratory Analytical Viewer(LAV)软件查看图谱,对太子参挥发性成分进行定量分析。利用LAV软件的gallery plot和reporter插件,获得指纹图谱及差异图谱,利用SPSS 26软件进行主成分分析(PCA)。

2.4 样品的GC-IMS分析 采用差异对比模式得到不同干燥方式太子参的GC-IMS,见图1,图中最左侧为归一化处理后的反应离子峰(RIP),RIP右侧的点代表太子参干燥后所含有的挥发性成分,点的颜色深浅反映该成分含量的多少,点的颜色越红,则该组分的含量越多。结果显示,太子参真空冷冻干燥样品的挥发性成分最少且含量也最低;80 $^{\circ}\text{C}$ 热风干燥样品次之,所含挥发性成分的种类较少,与小米椒的研究结果相似^[23],即冷冻干燥样品中大部分挥发性风味物质的含量明显低于晾晒及热风干燥等方式。而晒干、晾干、40 $^{\circ}\text{C}$ 和60 $^{\circ}\text{C}$ 热风干燥样品中含有的挥发性成分数量相近。图1中A框内组分在40 $^{\circ}\text{C}$ 与60 $^{\circ}\text{C}$ 热风干燥样品中含量多,可作为低温热风干燥的特异性成分,B框内组分在80 $^{\circ}\text{C}$ 热风干燥样品中含量最多,可作为高温热风干燥的特异性成分,C框内组分的丰富度以晒干与晾干样品为高,可以分别作为该干燥方式的特异性成分。



注:a.晾干;b.晒干;c.真空冷冻干燥;d.40 $^{\circ}\text{C}$ 热风干燥;e.60 $^{\circ}\text{C}$ 热风干燥;f.80 $^{\circ}\text{C}$ 热风干燥;A~C框分别表示该干燥方式下含量最多的组分

图1 不同干燥方式太子参的GC-IMS

Fig. 1 GC-IMS spectrogram of *Pseudostellariae Radix* dried by different methods

2.5 太子参中挥发性成分的定性分析 采用软件内置的气相保留指数数据库和IMS数据库对太子

参挥发性成分进行定性分析,结果在晾干和晒干样品中鉴定出52个点,真空冷冻干燥样品里鉴定得到

43个点,40、60、80 °C热风干燥样品中分别鉴定得到53、50、45个点。选择挥发性成分种类最丰富的40 °C热风干燥样品为例进行分析,根据特征峰分布选取位置点,结果在太子参中共鉴别出了37种挥发性成分,详细的实验数据及定性分析信息见图2和表1(其中化合物38~53为二聚体)。其中,醇类化合物共6种,占16.2%;酮类化合物共9种,占24.3%;醛类化合物共8种,占21.6%;另外还有呋喃、硫醚、酸、酯类化合物、吡嗪。在干燥后的太子参中,醛类与酮类化合物为其挥发性成分中的主要组成。检测过程中发现部分化合物会在IMS中出现多个信号,即部分挥发性成分同时检测到单体和二聚体,如图2中化合物1和38的保留时间相同,化合物38为化合物1的二聚体。据报道,二聚体的形成与化合物浓度及其高质子亲和力等有关^[24],即高浓度物质能促进电离区质子化分子与中性分子结合生成二聚体,若化合物的质子亲和力高于水的质子亲和力,会导致反应物的质子向这类高质子亲和力化合物转移,进而生成二聚体或多聚体,二聚体质量大

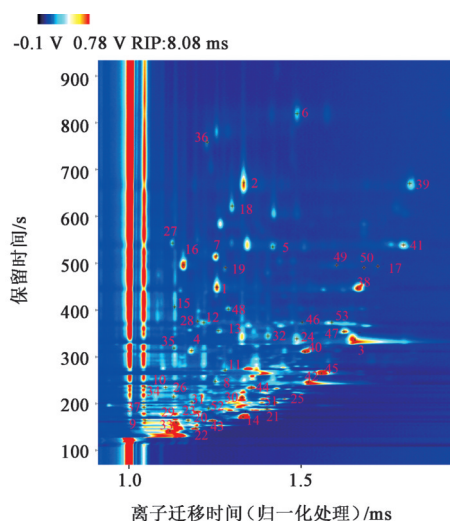


图2 40 °C热风干燥太子参中挥发性成分特征峰的位置点
Fig. 2 Location of characteristic peaks of volatile components in *Pseudostellariae Radix* by hot air drying at 40 °C

于单体,故同一物质的二聚体与单体的保留时间相似,但迁移时间却有所增加。据报道,目前一般认为这种单体、二聚体的二重数据处理方式可以更加精准地对化合物进行定性^[23]。

表1 太子参挥发性成分的GC-IMS定性分析

Table 1 Qualitative analysis of volatile components in *Pseudostellariae Radix* by GC-IMS

化合物	名称	CAS号	分子式	保留指数	保留时间/s	迁移时间/ms
1	(E)-2-庚烯醛	18829-55-5	C ₇ H ₁₂ O	957.6	448.091	1.256 1
2	(E)-2-辛烯醛	2548-87-0	C ₈ H ₁₄ O	1 059.8	671.277	1.335 5
3	3-庚醇	589-82-2	C ₇ H ₁₆ O	872.7	335.741	1.659 0
4	(E)-2-己烯醛	6728-26-3	C ₆ H ₁₀ O	849.6	313.365	1.183 2
5	2-乙基己醇	104-76-7	C ₈ H ₁₈ O	1 005.8	534.573	1.419 1
6	二丙基二硫醚	629-19-6	C ₆ H ₁₄ S ₂	1 106.9	818.751	1.489 7
7	2-戊基呋喃	3777-69-3	C ₉ H ₁₄ O	997.2	515.568	1.255 3
8	正戊醇	71-41-0	C ₅ H ₁₂ O	769.1	247.383	1.251 6
9	2-丁酮	78-93-3	C ₄ H ₈ O	588.4	163.649	1.048 0
10	(E)-2-戊烯醛	1576-87-0	C ₅ H ₈ O	749.3	234.306	1.107 9
11	2-己醇	626-93-7	C ₆ H ₁₄ O	800.4	270.584	1.279 9
12	正戊酸	109-52-4	C ₅ H ₁₀ O ₂	905.2	372.500	1.218 9
13	2-庚酮	110-43-0	C ₇ H ₁₄ O	891.9	355.470	1.260 5
14	乙酸乙酯	141-78-6	C ₄ H ₈ O ₂	612.0	171.243	1.332 4
15	二乙基二硫醚	110-81-6	C ₄ H ₁₀ S ₂	929.9	406.445	1.133 6
16	1-辛烯-3-醇	3391-86-4	C ₈ H ₁₆ O	986.5	496.145	1.159 2
17	3-辛酮	106-68-3	C ₈ H ₁₆ O	984.9	493.362	1.725 3
18	(E)-2-己烯醛	13419-69-7	C ₆ H ₁₀ O ₂	1 041.5	621.462	1.301 8
19	1-辛烯-3-酮	4312-99-6	C ₈ H ₁₄ O	982.9	489.991	1.281 5
20	3-甲基丁醛	590-86-3	C ₅ H ₁₀ O	646.3	182.887	1.195 7
21	2-甲基丁醛	96-17-3	C ₅ H ₁₀ O	661.1	188.180	1.402 7

续表 1

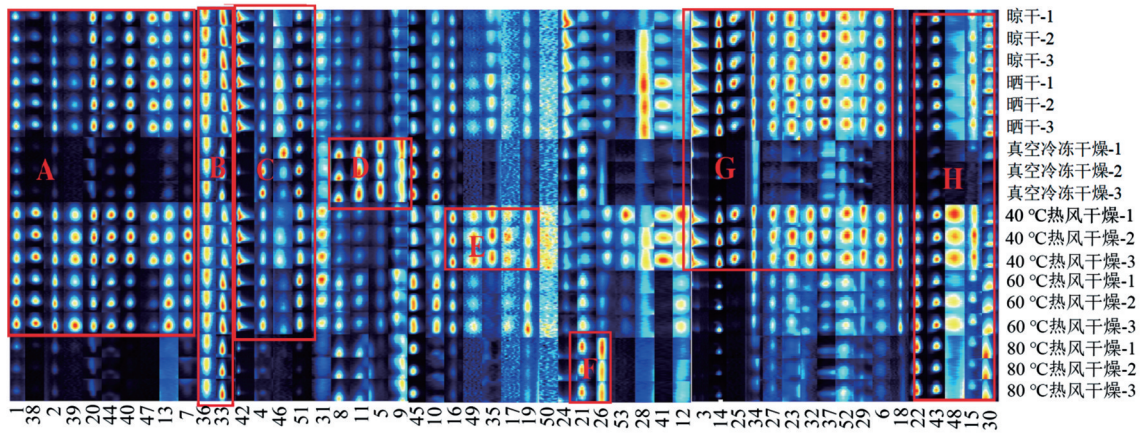
化合物	名称	CAS号	分子式	保留指数	保留时间/s	迁移时间/ms
22	乙酸甲酯	79-20-9	C ₃ H ₆ O ₂	533.0	147.149	1.195 6
23	2,3-丁二酮	431-03-8	C ₄ H ₆ O ₂	590.2	164.221	1.172 7
24	3-甲基丁酸	503-74-2	C ₅ H ₁₀ O ₂	875.0	338.019	1.489 6
25	丙酸乙酯	105373	C ₅ H ₁₀ O ₂	710.6	210.711	1.449 6
26	1,1-二乙氧基乙烷	105-57-7	C ₆ H ₁₄ O ₂	716.3	214.028	1.130 8
27	甲基环戊烯醇酮	80-71-7	C ₆ H ₈ O ₂	1 009.1	541.964	1.128 5
28	2-丁氧基乙醇	111-76-2	C ₆ H ₁₄ O ₂	907.6	375.669	1.200 2
29	乙酸	64-19-7	C ₂ H ₄ O ₂	574.3	159.291	1.137 3
30	3-羟基-2-丁酮	513-86-0	C ₄ H ₈ O ₂	713.4	212.342	1.330 1
31	戊醛	110-62-3	C ₅ H ₁₀ O	697.4	203.176	1.183 9
32	3-甲硫基丙醛	3268-49-3	C ₄ H ₈ OS	881.2	344.346	1.405 4
33	丙酮	67-64-1	C ₃ H ₆ O	511.7	141.150	1.120 0
34	2-甲基噻吩	554-14-3	C ₅ H ₆ S	751.1	235.560	1.046 8
35	二烯丙基硫醚	592-88-1	C ₆ H ₁₀ S	855.2	317.922	1.131 5
36	2,3-二甲基-5-乙基吡嗪	15707-34-3	C ₈ H ₁₂ N ₂	1 088.7	758.776	1.228 5
37	羟丙酮	116-09-6	C ₃ H ₆ O ₂	670.6	191.748	1.044 6
38	(E)-2-庚烯醛	18829-55-5	C ₇ H ₁₂ O	956.4	446.230	1.666 2
39	(E)-2-辛烯醛	2548-87-0	C ₈ H ₁₄ O	1 059.4	670.166	1.817 6
40	(E)-2-己烯醛	6728-26-3	C ₆ H ₁₀ O	846.4	310.349	1.512 8
41	2-乙基己醇	104-76-7	C ₈ H ₁₈ O	1 007.7	538.841	1.799 7
42	正戊醇	71-41-0	C ₅ H ₁₂ O	766.8	245.825	1.522 8
43	2-丁酮	78-93-3	C ₄ H ₈ O	588.8	163.803	1.243 0
44	(E)-2-戊烯醛	1576-87-0	C ₅ H ₈ O	748.9	234.053	1.357 4
45	2-己醇	626-93-7	C ₆ H ₁₄ O	793.6	265.163	1.561 5
46	正戊酸	109-52-4	C ₅ H ₁₀ O ₂	906.1	373.692	1.505 5
47	2-庚酮	110-43-0	C ₇ H ₁₄ O	890.3	353.773	1.625 7
48	二乙基二硫醚	110-81-6	C ₄ H ₁₀ S ₂	926.6	401.703	1.289 9
49	1-辛烯-3-醇	3391-86-4	C ₈ H ₁₆ O	986.2	495.697	1.605 1
50	1-辛烯-3-酮	4312-99-6	C ₈ H ₁₄ O	983.0	490.095	1.685 3
51	戊醛	110-62-3	C ₅ H ₁₀ O	696.5	202.695	1.424 0
52	羟丙酮	116-09-6	C ₃ H ₆ O ₂	666.7	190.209	1.232 5
53	2-丁氧基乙醇	111-76-2	C ₆ H ₁₄ O ₂	905.8	373.353	1.590 9

注: CAS. 化学文摘社

2.6 太子参挥发性成分的指纹图谱 为了进一步比较不同干燥方式对太子参挥发性成分的影响,使用LAV软件的gallery plot插件进行指纹图谱分析,见图3。图中每行代表每个样品的全部信号,每列代表1种挥发性成分在不同太子参样品中的信号。图3中B区域是6种干燥方式处理后太子参的共有挥发性成分,含量均较高,包括丙酮和2,3-二甲基-5-乙基吡嗪,说明不同干燥方式对这2种化合物影响很小;C区域中的化合物在80℃热风干燥后含量

较其他几种干燥方式少,包括(E)-2-己烯醛、戊醛、正戊醇、正戊酸,这些成分在高温条件下可能会被破坏或发生某些反应从而减少;F区域为80℃热风干燥的特异挥发性成分,包括2-甲基丁醛和1,1-二乙氧基乙烷,推测二者是由于持续高温产生的。

图3中A区域的化合物在晾干、晒干、40℃和60℃热风干燥后太子参中含量较高,包括(E)-2-庚烯醛、(E)-2-辛烯醛、(E)-2-戊烯醛等;G区域的化合物在晒干、晾干和40℃热风干燥后含量较高,包括



注:横坐标轴数字代表化合物序号,该序号与表1一致

图3 不同干燥方式太子参中挥发性成分的GC-IMS指纹谱

Fig. 3 GC-IMS fingerprint of volatile components in *Pseudostellariae Radix* dried by different methods

3-庚醇、丙酸乙酯、乙酸乙酯等;E区域为40 °C热风干燥后特有的挥发性成分,包括1-辛烯-3-醇、二烯丙基硫醚、3-辛酮等;D区域为真空冷冻干燥后特有的挥发性成分,包括正戊醇、2-己醇、2-乙基己醇等;H区域的化合物真空冷冻干燥后较其他几种处理方式的含量少,包括乙酸甲酯、2-丁酮、二乙基二硫醚等。总体来看,太子参在真空冷冻干燥后挥发性成分的种类及含量较其他几种干燥方式明显减少,即真空冷冻干燥不利于挥发性成分的保留。虽然冷冻干燥法的温度低,不易发生引起化学反应,但由于干燥时间长,物料长时间置于真空状态下,可能会导致挥发性成分的流失^[25]。为探讨不同干燥方式对太子参中不同种类化合物影响的差异,将指纹图谱中的醇类、醛类和酮类化合物分别进行比较分析,见表2。结果发现不同干燥方式处理的太子参均以酮类化合物为最多,其次为醛类化合物,醇类化合物最少。不同干燥方式处理后酮类化合物的数量差别较小,即干燥对酮类化合物种类的影响较小。醇类化合物种类在真空冷冻干燥后少于晾干和晒干方式,在热风干燥处理中,随着温度的升高,醇类化合物种类也逐渐减少,这可能是由于高温加热及真空处理过程导致沸点较低的小分子醇不断被水蒸气带走。研究报道也证实了大米中的戊醇、2-丙醇等低沸点小分子醇的浓度随着蒸煮时间延长而降低,高温条件容易促进某些醇的酯化,且醇在高温下容易氧化成醛和酮^[26]。另外,真空冷冻干燥与80 °C热风干燥后醛类化合物的种类较其他干燥方式明显减少,但醛类化合物赋予香气的能力强,浓度越低,对风味的影响越大^[27],推测高温加热可能会导致醛类挥发或转化为吡嗪等物质,或与其他

成分结合形成特征风味成分,导致挥发性醛类减少的同时也可能产生特色的风味。

表2 太子参中不同种类挥发性成分分析

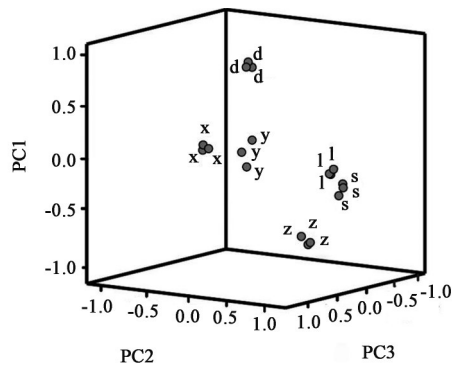
Table 2 Analysis of kinds of volatile components in *Pseudostellariae Radix*

种类	化合物数量/个					
	晾干	晒干	真空冷冻干燥	40 °C热风干燥	60 °C热风干燥	80 °C热风干燥
醇类	10	10	6	11	9	6
醛类	12	13	8	13	13	8
酮类	13	13	11	13	13	11

2.7 PCA 为了更直观地比较各干燥样品之间的差异,对不同干燥方式处理的太子参样品进行PCA,结果发现第1主成分(PC1)贡献率62%,第2主成分(PC2)贡献率14%,前2个主成分的累计贡献率76%,以PC1为横坐标,PC2为纵坐标建立样本的三维得分图谱见图4。结果发现不同干燥方式处理的太子参样品可明显区分,具有较好的组间差异区分效果,40 °C热风干燥与晒干、晾干样品的挥发性成分相近,60 °C和80 °C热风干燥样品的挥发性成分相近,真空冷冻干燥与其他干燥方式样品均差异较大。综合分析,80 °C热风干燥与真空冷冻干燥对太子参挥发性成分的影响较大。

3 讨论

依据药材的气味特征辨别药材真伪和优劣,是传统经验判别的重要组成部分,但传统的感官描述具有主观性和个体差异,如何采用现代分析技术实现药材气味的客观鉴别和数字化分析是亟待解决的问题。本研究将GC-IMS技术应用于太子参的气味研究,比较了不同干燥方式对太子参挥发性成分



注: x.80 °C热风干燥; y.60 °C热风干燥; z.40 °C热风干燥; d.真空冷冻干燥; l.晾干; s.晒干

图4 不同干燥方式下太子参中挥发性成分的PCA得分

Fig. 4 PCA scores of volatile components in *Pseudostellaria Radix* dried by different methods

的影响,结果发现醇类、酮类和醛类化合物为太子参的主要挥发性成分,不同干燥方式处理的太子参中挥发性成分存在一定差异,真空冷冻干燥与80 °C热风干燥处理会导致太子参挥发性成分损失较多,其中以真空冷冻干燥样品中化合物种类最少。40 °C热风干燥可以有效保留太子参样品中的挥发性成分,实现与晒干和晾干相似的风味,同时可提高干燥效率,可用于太子参的干燥加工。

已有报道采用电子鼻技术对太子参挥发性成分进行测定的方法是一种基于气体传感阵列模拟人类嗅觉系统的风味分析方法,可实现不同样品的分析与差异鉴别,具有操作简便、高效、快速无损的特点,但电子鼻技术主要检测得到挥发性成分的整体气味轮廓,并不能对挥发性成分进行定性、定量分析。GC-MS是基于固相微萃取、气相分离、质谱测定相对分子质量的一种分析方法,具有灵敏度高的特点,与本研究所用GC-IMS比较,可实现更精准的定性定量分析,因而可鉴定出数量更多的成分,但GC-MS技术的样品处理、数据分析过程较为繁琐且检测成本较高。本文研究结果表明GC-IMS可实现太子参挥发性成分的快速准确鉴别与指纹图谱分析,该方法适宜大量不同组别样品的高效快速分析和对比研究。

一般而言,中药中稳定性较差的化合物遇热易破坏,因此,相较于高温加热等干燥方式,真空冷冻干燥可以更好地保留其活性成分,进而保持中药材的药效,但本研究中发现真空冷冻干燥对太子参挥发性成分的影响较大,会造成风味的损失,相关文献报道中也得到了类似结果^[23,28]。因此,推测真空冷冻干燥可能不适宜对风味要求较高的原料进行

处理,但也有研究发现真空冷冻干燥后的百香果粉等能较好地保持原有风味^[29],建议应针对不同的中药加工需求进行综合考虑。综上分析,本研究建立了太子参中挥发性成分的GC-IMS快速分析方法,通过比较不同干燥方式的影响,确定40 °C热风干燥较适宜太子参的干燥加工,但真空冷冻干燥对其挥发性成分的影响机制尚不明确,有待进一步研究。

[利益冲突] 本文不存在任何利益冲突。

[参考文献]

- [1] XU G B, ZHU Q F, WANG Z, et al. Pseudosterins A-C, three 1-ethyl-3-formyl- β -carbolines from *Pseudostellaria heterophylla* and their cardioprotective effects[J]. *Molecules*, 2021, 26(16): 5045.
- [2] HU D J, HAN B X, CHEN C W, et al. Determination of seven oligosaccharides and sucrose in *Pseudostellaria heterophylla* by pressurized liquid extraction and ultra-high performance liquid chromatography with charged aerosol detector and tandem mass spectrometry[J]. *J Chromatogr A*, 2020, 1609: 460441.
- [3] YOU S Y, LIU X W, XU G T, et al. Identification of bioactive polysaccharide from *Pseudostellaria heterophylla* with its anti-inflammatory effects [J]. *J Funct Foods*, 2021, 78: 104353.
- [4] 刘训红,王媚,蔡宝昌,等. 太子参GC-MS指纹图谱的初步研究[J]. *中草药*, 2007, 38(1): 113-116.
- [5] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典:一部[M]. 北京:中国医药科技出版社, 2020: 69.
- [6] 许舜军,杨柳,谢培山,等. 中药气味鉴别的研究现状与展望[J]. *中药新药与临床药理*, 2011, 22(2): 228-231.
- [7] 黄特辉,张志杰,郭媛媛,等. 基于电子鼻技术的太子参产地及产地加工方法鉴别[J]. *中国药学杂志*, 2020, 55(10): 811-816.
- [8] 徐荣,江维克,周涛,等. 不同加工干燥方法对太子参药材品质的影响[J]. *中药材*, 2018, 41(12): 2802-2806.
- [9] 罗文敏,张家春,刘燕,等. 多指标综合评价法优选黔产太子参最佳初加工方法[J]. *中药材*, 2018, 41(6): 1335-1342.
- [10] 钱伟,韩乐,刘训红,等. 太子参药材特异气味成分的HSGC-MS分析研究[J]. *现代中药研究与实践*, 2010, 24(5): 25-27.
- [11] 张卓旻,贺静静,张兰. 太子参挥发性成分的GC-MS分析[J]. *福州大学学报:自然科学版*, 2008, 36(3): 460-464.

- [12] 黄特辉. 基于电子鼻技术的太子参气味识别及其物质基础研究[D]. 北京:北京中医药大学, 2020.
- [13] 林文津, 徐榕青, 张亚敏. 超临界 CO₂ 萃取与水蒸气蒸馏法提取太子参挥发油化学成分气质联用研究[J]. 药物分析杂志, 2011, 31(7): 1300-1303.
- [14] 冯靖雯, 郭小红, 张砚, 等. 不同花期闹羊花中挥发性成分的 GC-IMS 分析[J]. 中国实验方剂学杂志, 2021, 27(10): 85-92.
- [15] 郭向阳, 霍羽佳, 王本友, 等. 采用气相色谱-离子迁移谱分析黄大茶加工过程挥发性成分[J]. 农业工程学报, 2021, 37(6): 274-281.
- [16] 周倩, 戴衍朋, 郭威, 等. 基于顶空-气相色谱-离子迁移谱的生、炙甘草饮片挥发性有机物指纹图谱分析[J]. 中国中药杂志, 2020, 45(16): 3857-3862.
- [17] 陈彦憬, 于建娜, 敬国兴, 等. 气相色谱-离子迁移谱技术在农业领域的应用[J]. 分析实验室, 2020, 39(12): 1480-1488.
- [18] DAULTON E, WICAKSONO A N, TIELE A, et al. Volatile organic compounds (VOCs) for the non-invasive detection of pancreatic cancer from urine[J]. Talanta, 2021, 221: 121604.
- [19] BUDZYŃSKA E, SIELEMANN S, PUTON J, et al. Analysis of e-liquids for electronic cigarettes using GC-IMS/MS with headspace sampling[J]. Talanta, 2020, 209: 120594.
- [20] 焦焕然, 张敏敏, 赵恒强, 等. 不同热风干燥方式对瓜蒌化学成分的影响[J]. 中国实验方剂学杂志, 2021, 27(23): 137-144.
- [21] 马银宇, 卢金清, 彭博. HS-SPME-GC-MS 分析温郁金不同炮制品的挥发性成分[J]. 中国实验方剂学杂志, 2019, 25(24): 136-141.
- [22] YIN J X, WU M F, LIN R M, et al. Application and development trends of gas chromatography-ion mobility spectrometry for traditional Chinese medicine, clinical, food and environmental analysis[J]. Microchem J, 2021, 168: 106527.
- [23] 葛帅, 陈宇昱, 彭争光, 等. 基于顶空-气相色谱-离子迁移谱法研究干燥方式对小米椒挥发性风味物质的影响[J]. 激光生物学报, 2020, 29(4): 368-378.
- [24] NATALIA A M, ANDRÉS M G, NATIVIDAD J C, et al. Target vs spectral fingerprint data analysis of Iberian ham samples for avoiding labelling fraud using headspace-gas chromatography-ion mobility spectrometry[J]. Food Chem, 2018, 246: 65-73.
- [25] HUBER U A. Homofuronol: A powerful tool to prepare and improve sophisticated high quality flavors[J]. Lebensm-Wiss Technol, 1992, 17: 15-19.
- [26] ZENG Z, ZHANG H, CHEN J, et al. Flavor volatiles of rice during cooking analyzed by modified headspace SPME/GC-MS[J]. Cereal Chem, 85(2): 140-145.
- [27] ZHANG K Y, ZHANG C, G L L, et al. Analysis of volatile flavor compounds of green wheat under different treatments by GC-MS and GC-IMS[J]. J Food Biochem, 2021, 46(6): e13875.
- [28] 康明, 陶宁萍, 俞骏, 等. 不同干燥方式无花果干质构及挥发性成分比较[J]. 食品与发酵工业, 2020, 46(4): 204-210.
- [29] 袁源, 刘洋洋, 林丽静, 等. HS-SPME-GC-MS 结合保留指数法分析百香果粉的风味成分[J]. 食品研究与开发, 2017, 38(16): 132-135.

[责任编辑 刘德文]